

METHOD FOR PRODUCING ALKYLENE CARBONATE COMPOUND**Publication number:** JP2002053573**Publication date:** 2002-02-19**Inventor:** IKUSHIMA YUTAKA; KAWANAMI HAJIME; TORII KAZUO**Applicant:** NAT INST OF ADV IND & TECHNOL**Classification:****- international:** C07D317/36; C07D317/00; (IPC1-7): C07D317/36; C07M7/00**- european:** C07D317/36**Application number:** JP20000243238 20000810**Priority number(s):** JP20000243238 20000810**Also published as:** WO0214302 (A)

Report a data error he

Abstract of JP2002053573

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for synthesizing an alkylene carbonate from an alkylene oxide by using supercritical carbon dioxide without using a metal catalyst. **SOLUTION:** This method for producing an alkylene carbonate comprises reacting an alkylene oxide with carbon dioxide kept under ≥ 60 kg/cm² pressure in the presence of a polar organic solvent having amide group or sulfinyl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53573

(P2002-53573A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 7 D 317/36
// C 0 7 M 7:00

識別記号

F I
C 0 7 D 317/36
C 0 7 M 7:00

テマコード* (参考)

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-243238 (P2000-243238)

(22) 出願日 平成12年8月10日 (2000.8.10)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 生島 豊

宮城県仙台市青葉区水の森1丁目3番26号

(72) 発明者 川波 肇

城県仙台市泉区館5丁目18の8

(72) 発明者 鳥居 一雄

宮城県仙台市太白区西中田1丁目19番13号

(54) 【発明の名称】 アルキレンカーボネート化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属触媒を使用しないで、超臨界二酸化炭素を用いてアルキレンオキシドからアルキレンカーボネートを合成する方法を提供する。

【解決手段】 アミド基あるいはスルフィニル基を有する極性有機溶媒存在下で、アルキレンオキシドと60 kg/cm²以上の二酸化炭素を反応させ、アルキレンカーボネートを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキレンオキシドと二酸化炭素との反応によりアルキレンカーボネートを製造する方法において、アミド基あるいはスルフィニル基を有する少なくとも1種以上の極性有機溶媒存在下で反応させることを特徴とするアルキレンカーボネートの製造方法。

【請求項2】二酸化炭素圧力が、60 kg/cm²以上である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】反応温度が50℃以上である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】アミド基を有する極性有機溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、N,N'-ジメチルエチレン尿素、またはスルフィニル基を有する極性溶媒としてジメチルスルホキシドの少なくとも1種類以上を使用する請求項1、2または3記載の製造方法。

【請求項5】使用する極性有機溶媒量が原料のアルキレンオキシド1当量に対して、2当量以下の量を使用する請求項1、2、3または4記載の製造方法。

【請求項6】反応圧力が60 kg/cm²以上120 kg/cm²以下である請求項1、2、3、4または5記載の製造方法。

【請求項7】アルキレンオキシドがスチレンオキシドであり、アルキレンカーボネートがスチレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項8】アルキレンオキシドがフェノキシプロピレンオキシドであり、アルキレンカーボネートがフェノキシプロピレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項9】アルキレンオキシドがメトキシプロピレンオキシドであり、アルキレンカーボネートがメトキシプロピレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項10】アルキレンオキシドが3-フェニルプロピレンオキシドであり、アルキレンカーボネートが3-フェニルプロピレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項11】アルキレンオキシドがクロロプロピレンオキシドであり、アルキレンカーボネートがクロロプロピレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。なおハログノとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を表す。

【請求項12】アルキレンオキシドが1,2-エポキシヘキサンであり、アルキレンカーボネートが1,2-ヘキシルエチレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項13】アルキレンオキシドが(R)-ースチレンオキシドであり、アルキレンカーボネートが(R)-ースチレンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【請求項14】アルキレンオキシドが(S)-ースチレンオキシドであり、アルキレンカーボネートが(S)-ースチ

レンカーボネートである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】(発明の属する技術分野) 本発明は、均一系あるいは不均一系の金属触媒を用いず、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素条件下でアミド基あるいはスルホニル基を有する極性有機溶媒を存在させてアルキレンオキシドを反応させ、カーボネートを効率良く合成する方法に関するものである。

【0002】(従来の技術) 近年、温暖化による地球環境の悪化が深刻な問題になりつつあり、国際的にも化石エネルギーの使用を押さえて二酸化炭素量を削減することなどが求められている。二酸化炭素量を削減する方法の一つとして多くの二酸化炭素固定化技術の開発研究が実施されてきている。アルキレンオキシドからアルキレンカーボネートを合成する反応は古くから注目され、多数の研究が存在する。しかし、今までに報告された内容は、固体酸触媒、アルカリ金属塩触媒、均一系有機金属触媒等を使用した反応条件での報告が多い。例えば、アルキル基置換アンモニウムカチオンを対カチオンとするカルボン酸型陽イオン交換樹脂を触媒とするアルキレンカーボネートの製造方法(特開平7-206846)、タングステン酸化物ないしはモリブデン酸化物からなる触媒を用いるアルキレンカーボネートの製造方法(特開平7-206847)、3級アミン官能基ないしは4級アンモニウム官能基を有する陰イオン交換樹脂を触媒とするアルキレンカーボネートの製造方法(特開平7-206848)、アルカリ金属塩を触媒としたアリール置換アルキレンカーボネートの合成(特開平8-53396)、相間移動有機金属錯体触媒を用いるアルケニルエーテルカーボネートの製造方法(米国特許5,095,124)等がある。しかし、二酸化炭素中で機能する触媒の設計が困難であること、触媒が空気中の水分等に対して不安定であり取り扱いが非常に難しい点、生成物と触媒の分離が困難であること(特に有機金属錯体触媒に関して)、触媒が高価であること、副生成物の生成等の問題を生じている。特に自然環境に対して有害な金属系触媒を使用する場合は廃触媒の処理など課題が多い。

【0003】(発明が解決しようとする課題) アルキレンオキシドと二酸化炭素からアルキレンカーボネートを合成する反応は経済的であり、地球環境の面からも有意義な方法であるが、環境負荷低減化を目的とした工業生産を達成するためには、種々の課題が山積している。金属触媒を使用しない新たなプロセスを開発することが求められている。本発明においては、これらの問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、アミド基等を有する極性溶媒が二酸化炭素中でアルキレンカーボネートの合成を促進する特異機能を見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】(発明が解決するための手段) すなわち、本発明は、アミド基あるいはスルフィニル基を有する

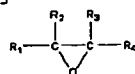
(3)

3

極性溶媒存在下でアルキレンオキシドと二酸化炭素が反応し、アルキレンカーボネートを製造する新規方法である。本発明を実施することにより、従来必要とされてきた金属触媒を一切用いずとも、極めて高い効率でアルキレンカーボネートを製造することを可能にした。以下、本発明による、アルキレンカーボネート化合物の製造方法について詳細に説明する。本発明において原料として使用するアルキレンオキシドとしては下記一般式(1)

[化1]

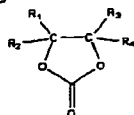
【0005】[化1]



(上式中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ同一の基でも異なる基でも良く、水素または置換基を有するか、もしくは無置換の炭素数1から15のアリール基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーラルアルキル基を表す。またここで言う置換基とはハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン基、スルホニル基等である。)で表されるアルキレンオキシドである。

【0006】具体的に例示すれば、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ハロゲンプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類及びこれらの、置換基を有する環状オキシド類、シクロヘキシレンオキシド、置換基を有するなどシクロヘキシレンオキシド類等の脂環式オキシド、置換基を有するスチレンオキシド類等のアリーラルアルキルオキシド類が挙げられるが、本発明においてはこれらのアルキレンオキシドのみに限定されるものではなく、炭素原子2つと酸素原子1つで形成される三員環をその構造式の中に少なくとも1つを含むもの、いわゆるエポキシ系化合物であれば差し支えない。本発明では、これらの1種以上を反応に供する。従って、本発明において製造されるアルキレンカーボネートとは、該アルキレンオキシドから製造されるカーボネートであり一般式(2) [化2]

【0007】[化2]



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ同一の基でも異なる基でもよく、水素または置換基を有するか、もしくは無置換の炭素数1から15のアルキル基、アリーラル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリーラルアルキル基を表す。更にここで言う置換基はハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、アルコキシ基、アセトキシ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプ

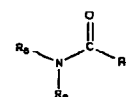
4

ト基、スルホン、スルホニル基等である。)で表されるカーボネートである。

【0008】具体例を例示すれば、スチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、クロロメチルエチレンカーボネート、クロロプロピレンカーボネート、シクロヘキサンカーボネート、シクロペンタンカーボネート、スチレンカーボネート等が例示される。

10 【0009】本発明で使用する溶媒はアミド基あるいはスルフィニル基を有する有機化合物であり、一般式(3)

【0010】[化3]



(R₅およびR₆はそれぞれ置換基を有するアルキル

基、アリーラル基、シクロアルキル基を表す。更にここで言う置換基はハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、カルボキシ基、アミド基である。また、R₇は水素またはそれぞれ置換基を有するアルキル基、アリーラル基、シクロアルキル基で、置換基はハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、カルボキシ基、アミド基を表す。)はアミド基を有する有機化合物である。また一般式(4)

【0011】[化4]



30 (R₈およびR₉はそれぞれ置換基を有するアルキル基、アリーラル基、シクロアルキル基を表す。更にここで言う置換基はハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、カルボキシ基、アミド基である。)はスルフィニル基を有する有機化合物である。更に化合物によっては、[化3]と[化4]を単分子中に複数組み合わせで構成される有機化合物である場合もある。

【0012】具体例を例示すれば、アミド基を有するN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、N、N'-ジメチルエチレン尿素、またはスルフィニル基を有するジメチルスルホキシド等が挙げられるが、本発明では、構造式中にアミド基ないしはスルフィニル基を有するC、H、N、O、S、P、X(ハロゲン)からなる分子量1000以下の有機化合物であれば差し支えない。ただし、1) 先のアルキレンオキシドとこれら有機化合物が沸点以下の範囲で十分溶媒として作用すること、2) 強塩基性、3) 強酸性でないことが望ましい。また、使用の際は、必要では無いが、有機化合物に含まれる水分

をあらかじめ除いていた方がアルキレンオキシドの加水分解が起こらないので、好ましい。

【0013】本発明では、これら有機化合物とアルキレンオキシドを混合溶解させ、超臨界二酸化炭素と反応させる。有機化合物の添加量は特に限定されないが、アルキレンオキシド1当量に対して、好適には2モル以下の範囲で使用でき、より好適には0.02~1当量の範囲で使用でき、更に最も好適には0.1~0.6当量の範囲で使用するのが好ましい。

【0014】反応は通常50~300℃の温度範囲で好適に進行し、50~200℃の温度範囲でより好適に進行し、最も好適には70~180℃の温度範囲で進行する。特に限定しないが、通常はアルキレンオキシドと有機化合物の沸点以上では副生成物を生じるため、沸点以下で行うのが効率的である。ただし、アルキレンオキシドの沸点が50℃以下の場合は、0℃以上の温度で反応を行ってもアルキレンカーボネートは製造可能である。その際には、添加した有機化合物の沸点付近で反応させるのが好ましい。

【0015】超臨界ないしは亜臨界二酸化炭素圧力は通常は60 kg/cm² 以上の圧力範囲で好適に反応が進行するが、より好適には60 kg/cm² ~120 kg/cm² の圧力範囲で実施でき、更に 60 kg/cm² ~90 kg/cm² の圧力範囲で最も好適に反応は進行する。圧力を120 kg/cm² 以上で行う場合は、製造可能であるものの、収率が低くなるため好ましくない。

【0016】反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続流通式いずれの場合において実施される。また、反応時間は、アルキレンオキシドの種類によって最適時間は変わるため特に限定できないが、一般的に好適には5分~48時間程度であり、より好適には5分~24時間であり、最も好適には30分~24時間である。また、反応時は攪拌することによって、その反応効率を高めることができるが、特に攪拌する必要はない。本発明を実施した結果、生成した生成物には全く副生成物は得られず、通常の蒸留、抽出、再結晶の分離生成方法により簡単に単離精製される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかし、本実施例は本発明を具体的に説明したものであり、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0018】実施例1

スチレンオキシド50mmolとジメチルホルムアミド50mmolをステンレス製オートクレーブの反応容器(50mL)に入れ、120度に加熱した後、二酸化炭素を導入して78 kg/cm²の圧力に調整し、15時間反応させた。反応終了後、反応容器を冷却し、放圧後、ガスクロマトグラフによって分析を行った。得られたスチレンカーボネートの収率は60%であった。副生成物は

全く生成しなかった。

【0019】実施例2

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミド量を25mmolとして実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は53%であった。

【0020】実施例3

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミド量を5mmolとして実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は48%であった。

【0021】実施例4

実施例1と同様に反応を行った。ただし、反応温度を160℃として実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は85%であった。

【0022】実施例5

実施例1と同様に反応を行った。ただし、反応圧力を72 kg/cm²として実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は45%であった。

【0023】実施例6

実施例1と同様に反応を行った。ただし、反応圧力を87 kg/cm²として実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は34%であった。

【0024】実施例7

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにN,N-ジエチルホルムアミド50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は35%であった。

【0025】実施例8

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにN,N-ジエチルアセトアミド50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は96%であった。

【0026】実施例9

実施例8と同様に反応を行った。ただし、反応温度を70℃とした。得られたスチレンカーボネートの収率は51%であった。

【0027】実施例10

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにN-メチルピロリドン50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は48%であった。

【0028】実施例11

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにテトラメチル尿素50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は31%であった。

【0029】実施例12

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにN,N'-ジメチルエチレン尿素50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は36%であった。

【0030】実施例13

実施例1と同様に反応を行った。ただし、反応温度を150℃とし、かつN,N-ジメチルホルムアミドの代わりにジメチルスルホキシド50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は57%であった。

【0031】実施例14

スチレンオキシドの代わりに、1,2-エポキシヘキサン50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた1,2-ヘキシルエチレンカーボネートの収率は54%であった。

【0032】実施例15

スチレンオキシドの代わりに、フェノキシプロピレンオキシド50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られたヘキシルカーボネートの収率は85%であった。

【0033】実施例16

スチレンオキシドの代わりに、メトキシプロピレンオキシド50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られたヘキシルカーボネートの収率は36%であった。

【0034】実施例17

スチレンオキシドの代わりに、(R)-スチレンオキシド50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られたスチレンカーボネートは立体を保持したR体であり、収率は62%であった。

【0035】実施例18

スチレンオキシドの代わりに、(S)-スチレンオキシド50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られたスチレンカーボネートは立体を保持したS体であり、収率は59%であった。

【0036】実施例19

スチレンオキシドの代わりに、3-フェニルプロピレンオキシド50mmolを使用し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた3-フェニルプロピレンカーボ

ネートの収率は30%であった。

【0037】実施例20

実施例1と同様に反応を行った。ただし、N,N-ジメチルホルムアミドの代わりにN,N-ジメチルアセトアミド50mmolを使用して実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は92%であった。

【0038】比較例1

実施例1と同様に反応を行った。ただし、反応圧力を52 kg/cm²として実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は11%であった。

【0039】比較例2

実施例1と同様に反応を実施を行った。ただし、反応圧力を20 kg/cm²として実施した。得られたスチレンカーボネートの収率は11%であった。

【0040】比較例3

実施例1と同様に反応を実施を行った。ただし、使用するN,N-ジメチルホルムアミドの代わりに、アセトン50mmolを使用して実施した。スチレンカーボネートは全く得られず、収率は0%であった。

【0041】比較例4

実施例1と同様に反応を実施を行った。ただし、使用するN,N-ジメチルホルムアミドの代わりに、アセトニトリル50mmolを使用して実施した。スチレンカーボネートは全く得られず、収率は0%であった。

【0042】

【発明の効果】本発明により、超臨界二酸化炭素を用い、アミド基あるいはスルフィニル基を有する有機化合物存在させることによって、金属触媒を一切使用すること無く、アルキレンカーボネートを製造することが出来る。加えて、この製造過程において、他の不純物は基本的には生成しないため、結晶化、蒸留、抽出の従来から技術的に確立されている簡便な方法で単離可能である。それ故に、製造過程をシンプルにすることが出来、触媒にかかるコストを削減できる等、工業的利点はきわめて大きい。